

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34933

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/22	A			
	Z			
D 0 6 P 3/54	Z			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-169759

(22) 出願日 平成6年(1994)7月21日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 勝田 修之

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藪下 伸一

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

(72) 発明者 橘爪 修平

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

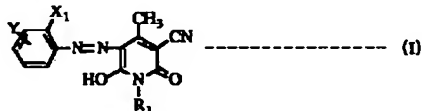
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 染料組成物およびそれを用いる疎水性材料の着色方法

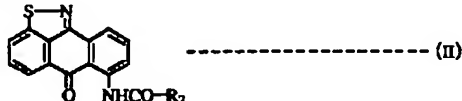
(57) 【要約】

【構成】下記一般式 (I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種と、下記一般式 (I I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物、さらに、下記一般式 (I I I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を混合してなる染料組成物、及びそれらを用いる疎水性材料の着色方法。

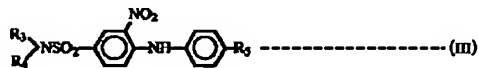
【化1】



【化2】



【化3】



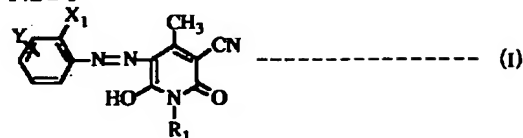
【効果】本発明の組成物は、染色において良好なビルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。

1

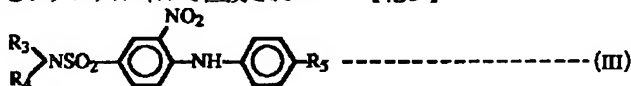
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(I)

【化1】



〔式中、X<sub>1</sub> は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホニルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基で置換されていてもよいアミノスルホニルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシカルボニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノスルホニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノカルボニル基、ニトロ基、5員または6員の酸素原子を1個含むシクロアルキルで置換され\*



〔式中、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> は、同一又は相異なり、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基又はフェニル基を表わし、R<sub>5</sub> は水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種とを含有してなるニトロ系化合物含有組成物を、請求項1に記載の組成物に混合してなる染料組成物。

【請求項3】前記一般式(I)で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を99～1重量%と前記一般式(II)で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を1～99重量%含有してなる請求項1に記載の組成物。

【請求項4】請求項2に記載の組成物において、請求項1に記載の組成物に対する前記一般式(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種の配合重量比率が、1～50重量%である染料組成物。

【請求項5】請求項1に記載の組成物を用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法。

【請求項6】請求項2に記載の組成物を用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ピリドン系化合物とイソチアゾールアンスロン系化合物との混合染料組成物、およびそれらにニトロ系化合物含有組成物をさらに混合してなる混合染料組成物、およびそれを用いる疎水性材料の着色方法に関する。更に詳しくは、本発明はポリエステル繊維またはその混交品などの疎水性繊維材料を経済的に高濃度にかつ高耐光染色するために黄色色素として有用な組成物およびその応用に関する。

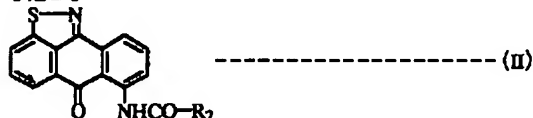
【0002】

【従来の技術】疎水性繊維材料を鮮明な黄色に染色また※50

2

\*でいてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシカルボニル基、又はフェノキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシカルボニル基を表わし、R<sub>1</sub> は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はフェニル基で置換されていてもよいアミノ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種と、下記一般式(II)

【化2】



〔式中、R<sub>2</sub> は置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシ基又はフェニル基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物。

【請求項2】下記一般式(III)

【化3】

※は捺染する染料として、前記一般式(I)で示される化合物は、例えば特公昭47-18549、同49-26108、同54-17773、特開昭54-6250、同58-57467、同58-149953号の各公報にピリドン系モノアゾ染料が開示されている。前記一般式(II)で示される化合物は、例えば、特公昭44-21431号公報および特開昭48-73571号公報などに記載されている。前記一般式(III)で示される化合物は、C. I. Disperse Yellow (シー、アイ、ジスパースイエロー) 42,86 などとして公知の化合物である。また、自動車内装材として多用されているポリエステル系繊維材料を高耐光染色することができる染料として種々の分散染料組成物が、特開昭59-51950号公報、同60-239577号公報などに開示されている。

【0003】

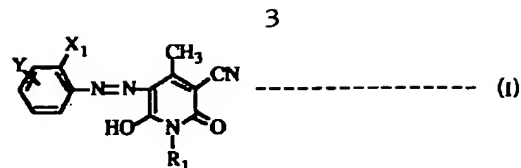
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなピリドン系モノアゾ染料を汎用性の赤色染料及び/または青色染料を配合して染色すると、不均染などのトラブルがしばしば発生していた。特に黄色染料のみ染色条件下での安定性(以下、染浴安定性と言う)、均染性および耐光堅牢度が不十分であるため、染色バッチ間で色相差を生じたり、染色斑を生じたり、染色物が日光で変退色するなどの問題があった。

【0004】

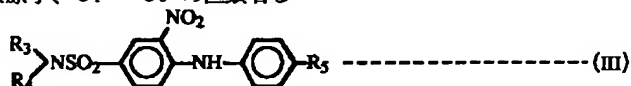
【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの問題を解決するため鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。本発明は、下記一般式(I)

【0005】

【化4】



【0006】〔式中、X<sub>1</sub> は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホニルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基で置換されていてもよいアミノスルホニルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコシカルボニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノスルホニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノカルボニル基、ニトロ基、5員または6員の酸素原子を1個含むシクロアルキルで置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコシカルボニル基、又はフェノキシC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコシカルボニル基を表わし、R<sub>1</sub> は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> の直鎖若しくは



10 【0008】〔式中、R<sub>2</sub> は置換されていてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシ基又はフェニル基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物、およびこの組成物に、下記一般式 (III)

【0009】  
【化6】

【0010】〔式中、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> は、同一又は相異なり、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルキル基又はフェニル基を表わし、R<sub>5</sub> は水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> アルコキシ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種とを含有してなるニトロ系化合物含有組成物を、混合してなる染料組成物、さらには、それらを用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法を提供するものである。

【0011】本発明において、前記一般式 (I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種と前記一般式 (II) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種との配合重量比率は、得られる染料組成物に対する所望の特性に応じて適宜選択することができるが、通常は純分換算で99～1重量%：1～99重量%であり、好ましくは99～20重量%：1～80重量%である。さらに、これら組成物に対する一般式 (III) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種の配合重量比率は、1～50重量%である。

【0012】本発明の組成物は、所望の用途に応じ、染料を混合する際の周知の方法で前記一般式 (I)、(II) および (III) で示される化合物の所定量を混合することによって製造することができ、単に色相の調整などの目的で前記一般式 (I)、(II) 及び (III) で示される化合物以外の染料化合物、例えば、黄色系分散染料として知られているアゾ系またはキノフタロン系などの化合物を含有することができる。また、目的、用途に応じ、分散剤、増量剤、pH調整剤、分散増染剤、ビルダー、染色助剤、溶剤、樹脂バインダーなどを含有することができる。

【0013】本発明の組成物は、染色において良好なビ

※ルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。本発明の組成物は、高耐光性、及び均染型分散染料、昇華転写型感熱記録用高耐光色素などとして、ポリエステル、カチオン可染型ポリエステル、ジアセテート、トリアセテート、ポリアミド、ポリカーボネートなどの疎水性材料の着色に有用である。とりわけ本発明の組成物は、疎水性繊維材料を染色または捺染する高耐光及び高均染型黄色系分散染料、および自動車内装材染色用分散染料として有用である。

【0014】本発明の組成物を分散染料として用いる場合、前記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される化合物は、それぞれ製造工程から得られるウェットケーキに、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物やリグニンスルホン酸系などの分散剤の単独あるいは混合物を加えて、サンドミルなどで微粒化分散して得られるリキッド品、あるいはそれを乾燥して得られるパウダー品の状態でそれぞれ所定量を配合してもよいが、染色時、染浴中で配合してもよい。

40 【0015】疎水性繊維材料を染色するにあたっては、本発明の組成物を水性媒体中に分散させた染浴中に、必要に応じてpH調整、分散増染剤などを加えた後、疎水性繊維材料を浸漬して、加圧下105℃以上、好ましくは110～140℃で30～60分間染色する。この染色時間は染着の状態により短縮または延長することができる。

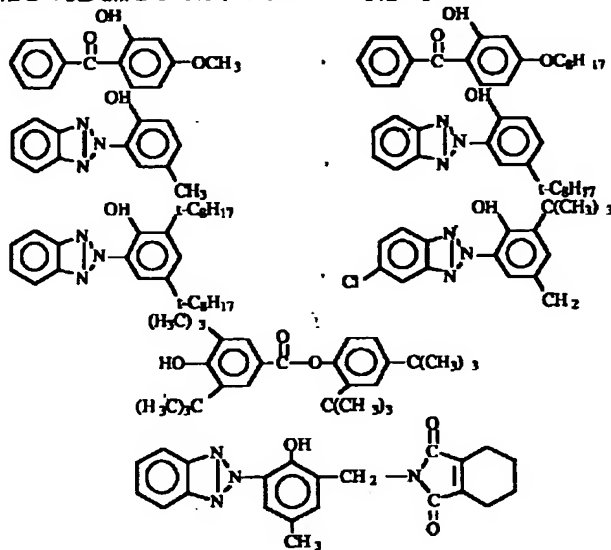
【0016】また、o-フェニルフェノールやメチルナフタレンなどのキャリアーの存在下で比較的低温、例えば、水の沸騰状態で染色することもできる。さらに、染料分散液を布にパディングした後、100℃以上でスチ

5

ーミングや乾熱処理する染色方法も可能である。

【0017】捺染の場合は、染料分散液を適当な糊剤と共に練り合わせ、これを布に捺印した後、スチーミングまたは乾熱処理を行う。また、インクジェット方式によって捺染することもできる。

【0018】疎水性繊維材料としては、ポリエステル、カチオン可染型ポリエステル、ジアセテート、トリアセテート、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。また、ポリエステル繊維との混交品としては、ポリ\*



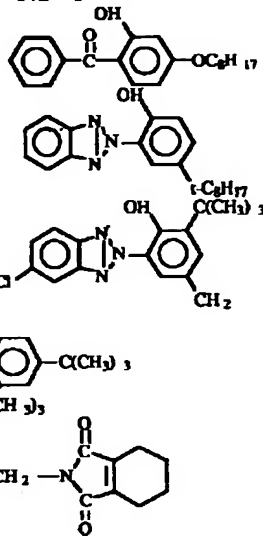
6

\*アミド、ジアセテート、カチオン可染型ポリエステル、セルロース繊維、羊毛、絹との混紡、交織品があげられる。

【0019】さらに、耐光性の優れた染色物を得るため、紫外線吸収剤として、例えば、下記に示すような公知のベンゾトリアゾール系化合物の一種以上を使用することができる。

【0020】

【化7】



【0021】このような紫外線吸収剤の使用量は特に制限されないが、好ましくは被染色物の重量に対し0.5〜5%である。

【0022】本発明の組成物は、それを分散染料として用いる場合、ポリエステル極細フィラメント糸、異形断面糸、酸化チタンなどを含む艶けし加工糸などの各種加工、改質糸であっても、特定の赤色成分および青色成分との染着相容性に優れるため、優れた均染性と再現性で優れた耐光性の染色物を得ることができ、ターリング性においても優れるものである。また、特定の三原色用染料のうち、赤色成分としては、C.I. Disperse Red (シー・アイ・ジスパース・レッド) 60, 75, 91, 92, 127, 132, 146, 159, 164, 189, 190, 191, 192, 207, 229, 283, 288, 302 のうち1種またはそれ以上が、青色成分としてはC.I. Disperse Blue (シー・アイ・ジスパース・ブルー) 26, 27, 52, 54, 56, 73, 77, 81, 83, 91, 95, 116, 158, 197, 214 のうち1種またはそれ以上の併用使用が好適に用いられる。

【0023】本発明の組成物は、特に疎水性繊維材料を染色または捺染する分散染料として、優れた染色性、堅牢度を有するものである。更に具体的には前記一般式 ※

※(I)で示される化合物が有する優れたカラーバリエーション、温度感性などの特長を維持しつつ、配合による相乗効果によって、前記一般式(I)で示される化合物の欠点であったpH依存性を改良し、更に前記一般式(I), (III)の特に優れた耐光堅牢度も維持できる。このように本発明の組成物は、高品質の染色物を生産性良く提供することができるものである。

【0024】

【発明の効果】本発明の組成物は、染色において良好なビルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。

【0025】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお、本文中、%は重量を表わす。

【0026】

【実施例】

実施例1

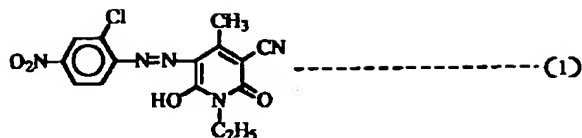
下記式(1)

【0027】

【化8】

7

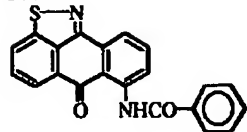
8



【0028】の化合物150gと下記式(2)

【0029】

【化9】



【0030】の化合物150gを、ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物300gと共に、600g水中でサンドミルにより微粒化し、次いでリグニンスルホン酸350gを加えた後、噴霧乾燥した。乾燥品として、化合物(1) 15%、(2) 15%を含み、アニオン系分散剤65%、水分5%から成る黄色分散染料組成物を得た。

【0031】実施例2

実施例1で得られた化合物5gおよびスミボンTF(住友化学社製染色助剂)を水1000mlに分散させ、酢酸と酢酸ナトリウムを添加してpH5に調整し、染浴を作成した。この染浴にテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)100gを浸し、60℃から1分間に1℃の割合で昇温し、130℃で60分間染色した。次いで染色物をカセイソーダ3g、ハイドロサルファイト3g、ベタイン型両性界面活性剤3gと水3000gからなる処理液で85℃で10分間還元洗浄処理を行い、水洗、乾燥したところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。

【0032】実施例3

実施例1で得られた黄色分散染料組成物1.8gとスミカロンULレッドGF 2.5g(住友化学工業(株)製)、スミカロンULブルーGF 1.35g(住友化学工業(株)製)とスミボンTF(住友化学社製染色助剂)を染浴中に配合し、水1000mlに分散させ、酢酸と酢酸ナトリウムを添加してpH5に調整し、染浴を作成した。この染浴にテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)100gを浸し、実施例1と同様に染色し、得られた染色物は焦\*

\*げ茶色に均一に再現性良く染色され、さらに良好な耐光性を示した。

【0033】[染浴安定性試験] 上記染料分散液に水酸化ナトリウム1.18gとリン酸二水素ナトリウム6.8gを添加してpH7に調整し、染浴を作成する。この染浴をそのまま試験用染色装置カラーベット(日本染色機械(株)社製)にて染色ポット中で攪拌しながら140℃で30分保持する。その後、90℃まで急冷し、直ちにテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)を巻き付けた、布染色用ホルダーを投入し、再び攪拌しながら130℃×60分保持し染色を行う。染色後、90℃以下に冷却して染浴中の被染物を取り出し、水洗、還元洗浄、水洗、乾燥して最後の染色物を得る。得られた染色物を、実施例1と同様の染色条件で染色した布を標準として、染色力、色相の目視判定を行う。

【0034】[耐光堅牢度試験] 得られた染色布にウレタンフォームを裏打ちし、310nm以下の光を遮断する紫外線カットフィルターを試料表面から1cmのところに取り付けたものをキセノンフェードメータ(ブラックパネル温度89℃)で750kJ照射し(検出波長340nm)JIS L 0804-1965 変退色用グレースケールで判定する。

【0035】実施例4~17

実施例1中の化合物(1)および化合物(2)の代わりに表1及び表2に示す化合物(3)~(17)を用い、表3に示す染料調合物を上記染浴安定性試験、染色物の耐光堅牢度試験を行ったところ、表3に示すように良好な結果を示した。

【0036】比較例1

実施例1の化合物(1)及び化合物(2)の代わりに化合物(1)単独で、表3に示す染料調合物を得て、実施例4~17と同様に染浴安定性試験、染色物の耐光堅牢度試験を行った。その結果は表3に示すように、いずれも実施例に対して劣っていた。

【0037】

【表1】

式 (1) の代わりに使用される染料			
化合物No.	X	Y	R1
(3)	H	3-OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
(4)	H	3-OSO <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>
(5)	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(6)	H	4-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(7)	H	4-SO <sub>2</sub> NHCH< C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(8)	H	4-CONHCH <sub>2</sub> CH< C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
(9)	H	Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(10)	H	4-COOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(11)	CN	4-SO <sub>2</sub> NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
(12)	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(13)	H	3-Cl	NH-
(14)	NO <sub>2</sub>	4-Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
(15)	H	4-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	CH <sub>3</sub>

【0038】

【表2】

式 (2) の代わりに使用される染料	
化合物No.	R2
(16)	CH <sub>3</sub>
(17)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

\* (以下余白)

【0039】

【表3】

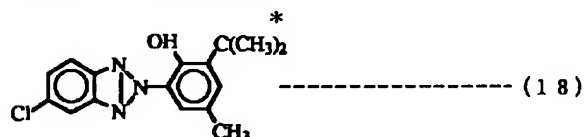
実施例	配合種	染浴安定性		耐光堅牢度
		染色力	色相	
4	(1) + (2)	100	0,0	4-5
5	(3) + (2)	100	0,0	4-5
6	(4) + (2)	100	0,0-1D	4-5
7	(5) + (2)	95	0,0-1D	4-5
8	(6) + (2)	95	0-1P, 0-1D	4-5
9	(7) + (16)	95	0-1P, 1D	4-5
10	(8) + (16)	95	0-1P, 0-1D	4-5
11	(9) + (16)	95	0,0-1D	4-5
12	(10) + (16)	95	0-1P, 0-1D	4-5
13	(11) + (16)	90	1P, 1D	4
14	(12) + (17)	90	1P, 1D	4
15	(13) + (17)	95	0-1P, 0-1D	4
16	(14) + (17)	95	1P, 0-1D	4
17	(15) + (17)	95	1P, 1D	4
比較例				
1	(1)	60	2-3P, 3D	2

## 【0040】実施例18

実施例1と同様に化合物(1)および(2)を含有する分散染料調合物に式(18)

## \*【0041】

【化10】



【0042】で示される紫外線吸収剤分散液〔紫外線吸収剤：式(18)で示される化合物40%、アニオン系分散剤20%、水40%から成る混合物〕を用い、実施例1と同様に染色した。この紫外線吸収剤分散液は、染浴時に2g添加した。得られた染色物は、染め斑なく均一でまた上記耐光堅牢度試験においても、更に優れた耐光※

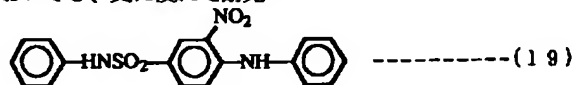
30※性を示した。

## 【0043】実施例19

化合物(1)100gと化合物(2)100gと式(19)

## 【0044】

【化11】



【0045】で示される化合物〔化合物(19)〕100gをナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物300gと共に600gの水中でサンドミルにより微粒化し、次いでリグノンスルホン酸350gを加えた後、噴霧乾燥した。乾燥品として化合物(1)10%、化合物(19)10%を含み、アニオン系分散剤165%、水分5%から成る黄色分散染料組成物を得た。本組成物5gを実施例1と同様に染色し★

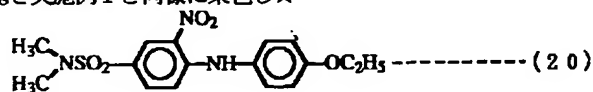
★たところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。

## 【0046】実施例20

実施例19中の化合物(19)の代わりに式(20)

## 【0047】

【化12】



【0048】で示される化合物〔化合物(20)〕を用いて黄色分散染料組成物を得、実施例1と同様に染色し☆

☆たところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。